

《 解 説 》

DDR 型ゼオライト膜のガス分離特性と微細構造

谷島健二*, 鈴木憲次*, 富田俊弘*, 吉田修一*, 鈴木敏之**, 佐々木優吉**

* 日本ガイシ株式会社, ** 財団法人ファインセラミックスセンター

DDR 型ゼオライトは 0.36×0.44 nm の酸素 8 員環細孔を有し、多孔質アルミナ支持体表面に作製された DDR 膜は二酸化炭素/メタン分離において優れた二酸化炭素選択透過性能を示す。しかしながら、膜厚がほぼ同じ DDR 膜でも膜作製条件により分離性能は大きく異なる場合がある。これまで、分離性能の低い DDR 膜について色素染色試験により欠陥を検出し、その染色状態や SEM 観察の結果から欠陥の発生原因を推定していたが、本稿で述べる DDR 膜については欠陥の存在は確認したものの発生原因の推定は困難であった。そこで、DDR/DDR 粒界等の微細構造を詳細に調べるために TEM 観察を行なった。分離性能に関わらず DDR 膜の典型的な DDR/DDR 粒界は密接に接合していたが、分離性能の低い DDR 膜でのみ、DDR/DDR 粒界の一部に 20 nm 以下の微細な隙間が観察された。この隙間は DDR 膜と支持体との熱膨張率差に起因して発生したと考察した。さらに検証実験により、DDR 膜と支持体との複合層形成を促進することで、DDR 膜と支持体との熱膨張率差が緩和され欠陥発生が抑制できることを確かめた。

1. はじめに

DDR 型ゼオライト (以下、DDR とする) は、1980 年代に Gies により初めて合成され、酸素 8 員環からなる 0.36×0.44 nm の 2 次元細孔を有することが報告されている¹⁻⁴⁾。図 1 に結晶構造の模式図を示す。DDR は 19 面体からなるケージに 3 個の酸素 8 員環が存在し、各ケージが酸素 8 員環を共有して連結することで細孔を形成している。DDR 粉末を用いた様々な分子の吸着に関する研究およびモデル計算を用いた分子の細孔内拡散に関する研究が、Delft 工科大のグループにより精力的になされている⁵⁻¹⁰⁾。彼らは、DDR が酸素、窒素などの無機ガスから直鎖の C4 炭化水素まで幅広く吸着すること、また C3, C4 炭化水素について分子構造により拡散係数が大きく異なることを報告している。

DDR を膜化した場合、その細孔径や DDR 粉末での各分子の吸着実験結果から、工業的に有用な様々

な無機ガスや低級炭化水素の分離に適していることが予想される。また、DDR は原則的にアルミニウムを含まない疎水的なオールシリカゼオライトとして合成可能なため、DDR 膜は細孔内への水蒸気吸着による分離対象ガスの透過阻害が起きにくく、多くの場合において実用化に有利と考えられる。筆者らのグループは DDR の膜化に成功し、ガス透過特性を評価した結果について報告している¹¹⁾。多孔質アルミナ支持体表面に約 $5 \sim 10$ μm の膜厚で DDR 膜を作製し、様々なガスについて単一組成での透過係数を測定した。図 2 に各ガスの分子径と透過係数との関係を示す。DDR の細孔径より大きな分子については透過係数が著しく小さいため、DDR 膜の分子篩効果を確認できる。また、単一組成での透過係数から二酸化炭素とメタンの分離に着目し、二酸化炭素/メタン混合ガス (50% : 50%) を用いて透過試験を行なった。その結果、二酸化炭素/メタン分離係数は 220 (温度 28℃, 差圧 4 気圧) であり、DDR 膜は優れた二酸化炭素選択透過性能を示した。

筆者らは DDR 膜の実用化に向けて、課題の一つである透過係数向上のための薄膜化に取組み、既報の膜よりも薄膜化できる膜作製条件を複数見出したが、作製条件の違いにより分離性能は著しく異なった。そこで本稿では、膜作製条件の違いから生じる

受理日: 2006 年 10 月 2 日

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56

日本ガイシ株式会社 商品開発センター NCM プロジェクト

e-mail: yajima@ngk.co.jp

DDR膜の分離性能の違いについて、膜の欠陥検出試験や微細構造観察などの結果を用いて考察した内容を紹介する。

2. DDR膜の作製

図3に、本稿で用いたDDR膜の作製手順を示す。まず、支持体の準備として、膜合成時に種結晶としての役割を果たすDDR粉末を多孔質アルミナ支持体表面に塗布した。支持体は3層からなる非対称構造で、最表面層の平均細孔径0.2 μm、直径15 mm、厚さ1.5 mmのディスクを使用した。DDR粉末の塗布は、別途合成したDDR結晶を粉砕して水に分散させた懸濁液を用い、スピンコート法により行なった。また、DDR膜合成用の原料溶液として、構造規

定剤である1-アダマンタンアミン (C₁₀H₁₇N)、シリカ源であるコロイダルシリカ、溶媒であるエチレンジアミンと水を所定量含む混合液を作製した。次に、フッ素樹脂製内筒付の耐圧容器に支持体と原料溶液を入れ、所定温度、所定時間で水熱合成を行ない支持体表面にDDR膜を作製した。最後に、大気中700℃で4時間熱処理し、DDR細孔内の1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。X線回折計により、合成した膜がDDR単相であることを確認した。

DDR膜の作製条件 (DDR粉末懸濁液濃度、原料溶液組成、合成温度、合成時間) を検討することにより、既報¹¹⁾のDDR膜 (膜厚5~10 μm) より薄い膜厚2.5 μm程度のDDR膜を得る二つの条件を見出した。図4にその作製条件と各条件で目指した膜化のイメージを示す。膜①では、既報のDDR膜と同じ濃度のDDR粉末懸濁液を使用し、膜合成の際

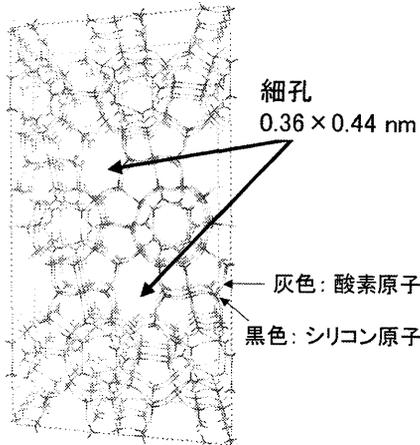


図1 DDR型ゼオライト結晶構造 (Giesらのデータ)を基に作図)

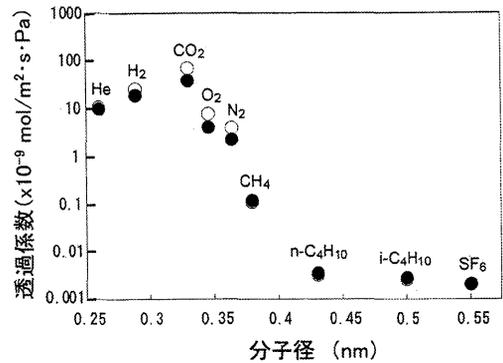


図2 DDR膜の各ガスの透過係数と分子径¹¹⁾ (○: 28℃, ●: 100℃)

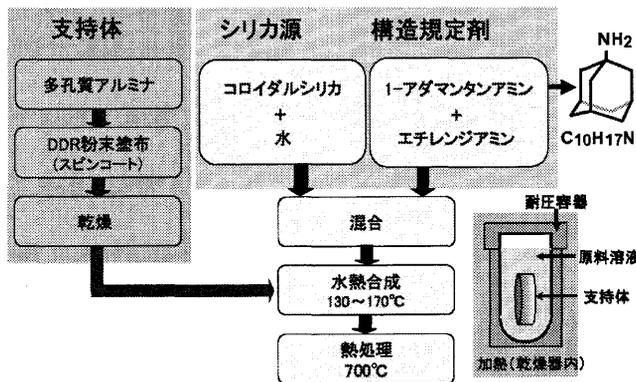


図3 DDR膜の合成手順

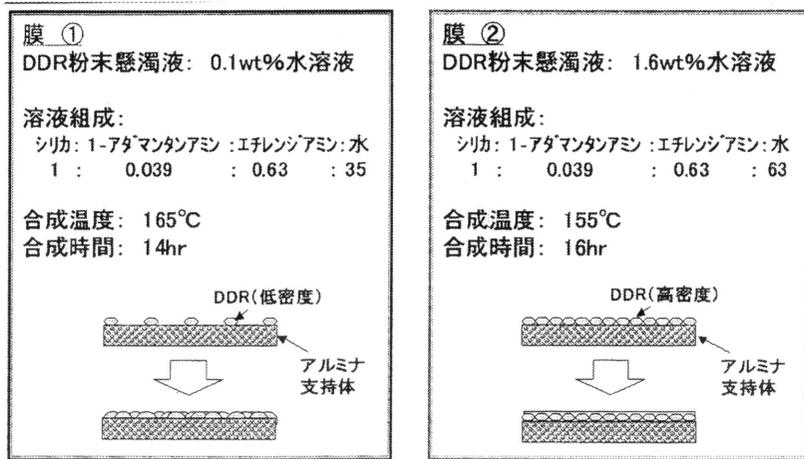


図4 DDR膜の作製条件とその膜化イメージ

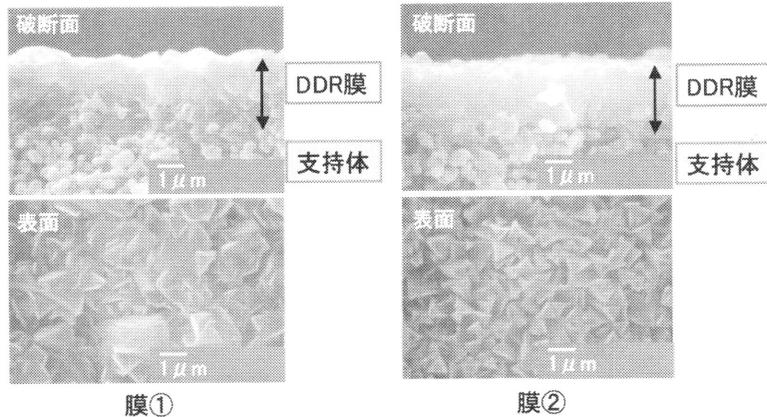


図5 DDR膜(膜①, 膜②)の破断面および表面SEM像

の溶液組成, 温度, 時間を制御して膜厚を抑えた。一方, 膜②では, 高濃度のDDR粉末懸濁液を使用して支持体表面のDDR粉末密度を高くし, より希薄な(シリカ源, 構造規定剤の比率が少ない)原料溶液, 低い合成温度による少ない結晶成長でも支持体表面を被覆可能にすることで膜厚を抑えた。図5に各条件で作製したDDR膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。断面のSEM像から, 膜①, 膜②共に約2.5 μmの膜厚であることが分かる。また, 表面のSEM像からは, 膜②では合成温度が低く, また塗布したDDR粉末密度が高いため, 膜①よりも粒径の小さい結晶が高密度に生成していることが分かる。

3. ガス透過試験

作製したDDR膜についてガス透過試験を行なった。ガス透過試験は, 透過側にスイープガスを用いるWicke-Kallenbach法により行なった(図6)。まず, 熱処理により構造規定剤を除去する前の膜について, メタン単一組成での透過試験を行なった。膜①, 膜②はいずれもメタンをほとんど透過させなかったため, 支持体表面は膜で覆われ, 支持体の露出している部分はほとんど存在しないことが確認できた。次に, 熱処理により構造規定剤を除去した膜について, 二酸化炭素/メタン混合ガス(50%:50%)の透過試験を行なった。表に26°Cでの測定結果を従来膜と共に示す。膜①が優れた分離性能(二酸化炭素/メタン分離係数 $\alpha=76$)を示した一方で,

膜②はほとんど分離性能を示さなかった ($\alpha=1.2$)。また、膜①の二酸化炭素透過係数は、従来膜と比較して約4倍となった。透過係数の向上は、主にDDR膜の厚さが従来膜と比較して半分~4分の1に薄くなったためである。

ガス透過試験の結果から、膜②では熱処理時に欠陥が発生したと推測し、欠陥の検出および発生原因の推定を試みた。

4. DDR膜の評価

4.1 色素染色試験とSEM観察

ローダミンBという色素分子(図7)をマーカーとして、DDR膜の欠陥検出を試みた。ローダミンB

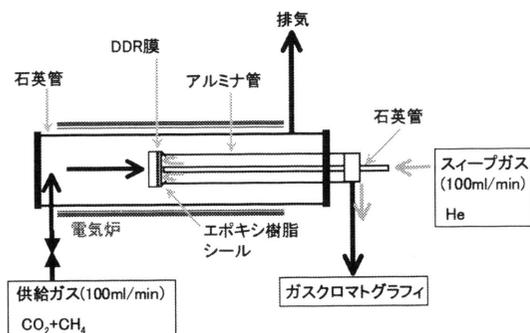


図6 ガス透過試験装置の模式図

のエタノール溶液を膜面に滴下した後、膜面を水で洗い流した。ローダミンBはゼオライト細孔より大きいいため、膜の正常な部分は染色されないが、欠陥にはローダミンBが入り込むため染色される。これまで、筆者らが把握しているゼオライト膜の欠陥には、亀裂型とスポット型がある。図8にそれぞれの代表的な欠陥の写真を示す。図8において、濃い部分は実際には赤色に染色された部分であり欠陥の存在を示す。亀裂型欠陥の発生は、構造規定剤を除去する熱処理時に、ゼオライト膜と支持体との熱膨張率差によって生じる応力に起因すると推定している。また、スポット型欠陥の発生は、膜合成時に、支持体表面の激しい凹凸などにより生じる不十分な結晶成長に起因すると推定している。スポット型欠陥には、膜合成時に支持体表面を被覆できずに熱処理前

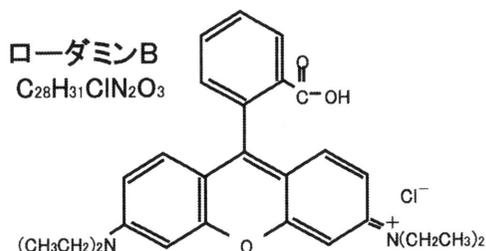
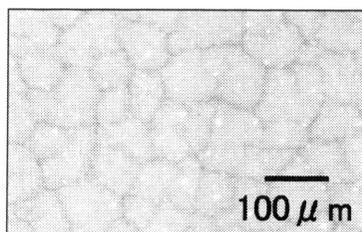


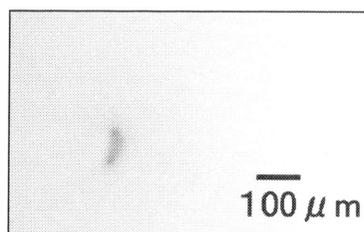
図7 ローダミンBの分子構造

表 DDR膜のガス透過試験結果(測定温度: 26℃)

	CO ₂ 透過係数 [mol/m ² ·s·Pa]	CH ₄ 透過係数 [mol/m ² ·s·Pa]	分離係数	膜厚 [μm]
従来膜	9.0×10^{-8}	2.1×10^{-10}	384	5~10
膜①	3.8×10^{-7}	5.0×10^{-9}	76	2.5
膜②	6.7×10^{-7}	5.6×10^{-7}	1.2	2.5



亀裂型欠陥



スポット型欠陥

図8 色素染色試験での典型的な欠陥

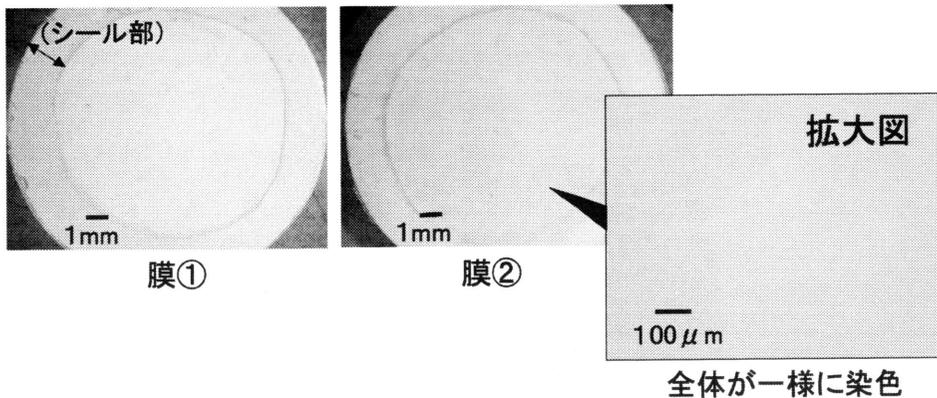


図9 膜①, 膜② の色素染色試験結果 (外周約2 mmはエポキシ樹脂によるシール部)

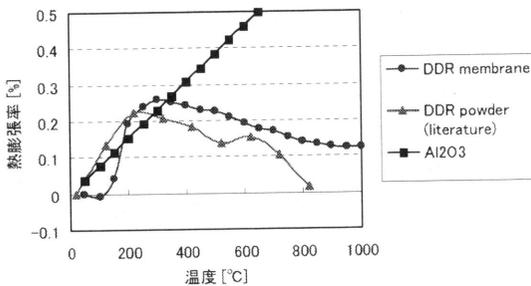


図10 DDR とアルミナの熱膨張挙動

から存在する場合と、膜合成時は結晶成長が不十分な非晶質シリカなどにより支持体表面を被覆している熱処理の際に欠陥となる場合とが存在する。図9に膜①, 膜②について色素染色試験の結果を示す。分離性能の高い膜① ($\alpha=76$) は、ローダミンBで染色されず欠陥がほとんど存在しないことを確認できた。一方、分離性能の低い膜② ($\alpha=1.2$) は、全体的に淡く (実際には桃色に) 染色されたため欠陥が膜全体に存在すると推測できた。ただし、膜②の欠陥はこれまで観察されたような亀裂型欠陥、スポット型欠陥のいずれでもなかった。

さらに、図5に示したようなSEM観察像においても、明確な欠陥を観察できなかったため、膜②の欠陥発生原因を特定することは困難であった。

4.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

膜②において、構造規定剤を除去する熱処理時に欠陥が発生したことは、熱処理前にはメタンをほとんど透過させなかったことから明らかである。そ

こで、DDRの熱膨張挙動に着目した。図10にDDRと支持体であるアルミナの熱膨張挙動を示す。DDR粉末については文献データ¹²⁾を引用し、DDR膜については筆者らが作製した自立膜 (DDR結晶のみで構成された膜) でのデータを用いた。図10から分かるように、DDRは300℃付近に極大値のある特異的な熱膨張挙動を示す。そのため、膜②での欠陥発生原因は、DDRとアルミナ支持体との熱膨張率差、あるいは、DDRと膜合成時に生成した異相 (例えば、非晶質シリカ相) との熱膨張率差である可能性が高いと考えた。また、異相が存在する場合は、DDR結晶同士の粒界 (DDR/DDR粒界) や、支持体内部のアルミナ粒子近傍に多いと考えた。

そこで、DDR/DDR粒界やアルミナ粒子近傍の微細構造を観察し、欠陥検出を試みると共に微細領域での組成や結晶相を把握する必要があると考えTEM観察を行なった。図11~13にTEM観察の結果を示す。図11, 図12は共にDDR/DDR粒界である。観察した多くのDDR/DDR粒界は膜①, 膜②いずれにおいても、図11のように密接に接合しており異相のない粒界であった。しかし、膜②のDDR/DDR粒界の一部には、図12のようにDDR結晶相を確認できない部分 (異相) が存在した。この部分をエネルギー分散型X線分光法 (EDS) により組成分析すると、TEM試料作製時に使用した接着用樹脂であることが確認できたため、TEM試料作製前には隙間であったと推測した。また、図13に支持体表面から約1 μm程度内部を観察した結果を示す。支持体内部にもDDR結晶が存在し、アルミナ粒子近傍に明らかな欠

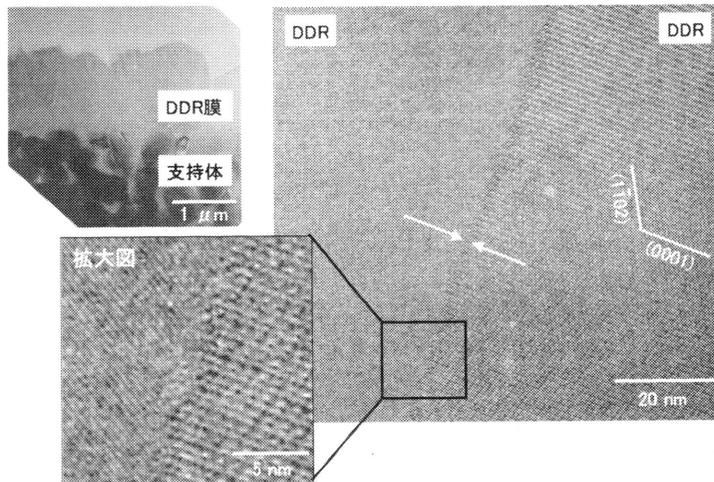


図11 典型的なDDR/DDR粒界のTEM像(矢印部に粒界が存在し、DDR結晶同士が密接に接合している)

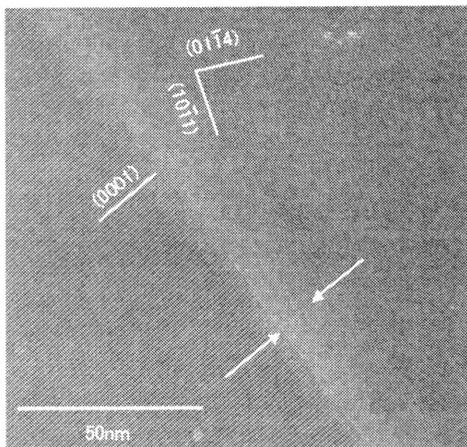


図12 非晶質相が存在するDDR/DDR粒界のTEM像(矢印部に粒界が存在し、幅15 nm程度はDDR結晶相を確認できない)

陥や異相は確認されなかった。

DDR/DDR粒界やアルミナ粒子近傍において、非晶質シリカ等の異相は観察されなかったため、膜②での欠陥発生はDDR膜とアルミナ支持体との熱膨張率差が原因と推定した。色素染色試験において全体的に染色されたことと、TEMの観察範囲が非常に限定的であるにも関わらずDDR/DDR粒界の約20 nm以下の微細な隙間が複数観察されたことから、膜②全体に図12のような微細な隙間が存在していたと判断できる。そのために膜②の二酸化炭素/メタ

ン分離係数が低かった($\alpha=1.2$)と考える。

5. 考察と検証

膜②における欠陥の発生原因は、DDRとアルミナ支持体との熱膨張率差と推定したが、一方で、膜①では同じ熱膨張率差が存在したにも関わらず欠陥は発生せず、高い分離係数($\alpha=76$)を示した。そこで再度、図5の断面SEM像にて膜①と膜②を比較してみると、膜①では膜②よりもDDR膜がアルミナ支持体内部に入り込んだ部分(複合層)が厚く形成されているように見える。複合層厚さが異なった理由の一つとして、支持体表面へ塗布したDDR粉末の密度が影響したと考えている。膜②では、DDR粉末を高密度に塗布したため、僅かな結晶成長でもDDRが支持体表面全体を被覆し、支持体内部へ溶液中の原料が供給されにくくなり複合層が薄くなったと推測している。一方の膜①では、DDR粉末を低密度に塗布したため、DDR結晶が大きく成長するまで支持体表面全体を被覆せず、その間は支持体内部へ溶液中の原料が供給されて複合層が厚くなったと推測している。複合層は、DDR膜と支持体との熱膨張率差により発生する応力を緩和すると考えられるため、膜①では複合層が厚く形成されたことで欠陥発生を抑制できたと考える。

そこで、検証実験を行なった。支持体準備の段階においてDDR粉末とアルミナ粒子との混合懸濁液を支持体表面に塗布した後、水熱合成を行ない、

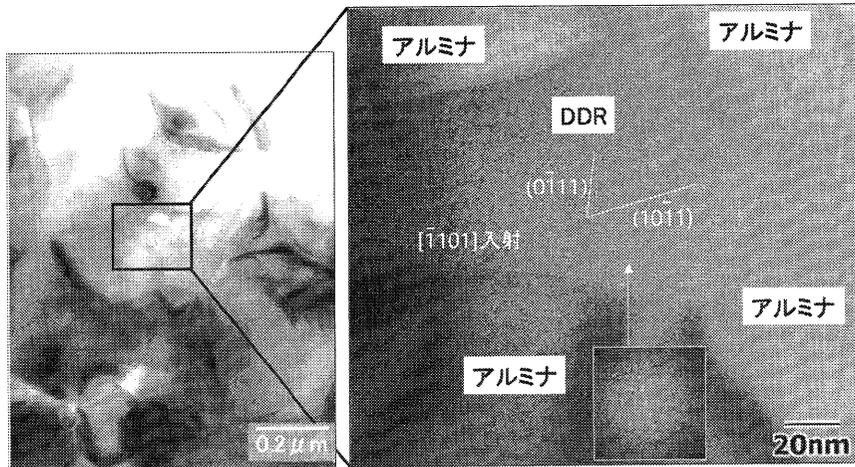


図13 支持体内部のDDRのTEM像

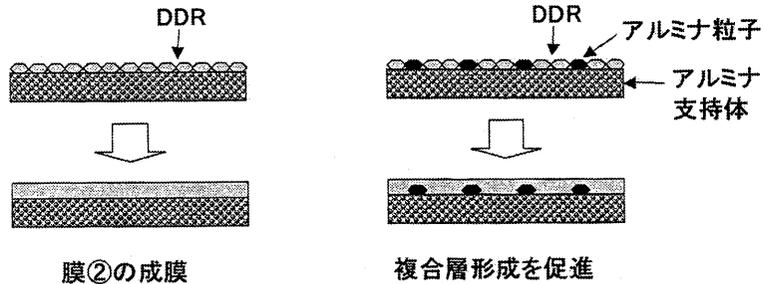


図14 複合層形成を促進したDDR膜作製 (イメージ図)

DDR膜内部に支持体と同質のアルミナ粒子が分散した状態のDDR膜を作製した(図14)。塗布したアルミナ粒子の存在する部分が、複合層と同様に支持体とDDR膜の熱膨張率差を緩和することを期待した。DDR粉末と共にアルミナ粒子を塗布する以外は、膜②と同じ原料溶液組成、合成温度、合成時間とした。作製したDDR膜についてガス透過試験を行なったところ、二酸化炭素/メタン分離係数 $\alpha=57$ となり良好な分離性能を示した。二酸化炭素透過係数は $4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、メタン透過係数は $7.5 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ であった。色素染色試験においても、僅かにスポット型欠陥は存在したが、全体的な染色は観察されなかった。以上のことから、複合層はDDR膜とアルミナ支持体との熱膨張率差を緩和して、熱処理時の欠陥発生を抑制することに重要な役割を果たすことが確認された。

6. まとめ

膜作製条件により分離性能が大きく異なるDDR膜について、色素染色試験、TEMによる微細構造観察などから、欠陥の検出と発生原因の推定を試みた。分離性能の低いDDR膜において、DDR/DDR粒界の一部に20 nm以下の微細な隙間が存在し、この隙間の発生原因はDDR膜と支持体との熱膨張率差であると考察した。さらに検証実験により、DDR膜と支持体との熱膨張率差を緩和するために複合層形成の促進が欠陥発生抑制に有効であることを確認した。

DDR膜は二酸化炭素とメタンの混合ガスからの二酸化炭素分離に適するため、生物由来のバイオガスや天然ガスのメタン濃縮に利用できる可能性がある。筆者らは、これらの用途での実用化を目指し、本稿で紹介した知見を生かしながら大型支持体へのDDR膜作製に取り組んでいる。

文献

- 1) H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 275 (1984).
- 2) H. Gies, *Z. Kristallogr.*, **175**, 93 (1986).
- 3) N. C. M. A.-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper, and H. Gies, *Zeolites*, **9**, 81 (1989).
- 4) C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng, and H. Grondey, *Zeolite*, **10**, 278 (1990).
- 5) M. J. den Exter, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1159 (1994).
- 6) M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, and A. Zikanova, *Zeolites*, **19**, 353 (1997).
- 7) W. Zhu, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Chem. Commun.*, 2453 (1999).
- 8) W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and J. C. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1773 (2000).
- 9) W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, M. C. den Exter, and J. C. Jansen, *Langmuir*, **16**, 3322 (2000).
- 10) J. H. ter Horst, S. T. Bromley, G. M. van Rosmalen, and J. C. Jansen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **53**, 45 (2002).
- 11) T. Tomita, K. Nakayama, and H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 71 (2004).
- 12) S. H. Park, R. -W. G. Kunstleve, H. Graetsch, and H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1989 (1997).

Gas Separation Properties and Microstructures of DDR-type Zeolite Membranes

Kenji Yajima*, Kenji Suzuki*, Toshihiro Tomita*, Shuichi Yoshida*,
Toshiyuki Suzuki**, and Yukichi Sasaki**

*NCM Project, New Products Development Center, NGK Insulators, Ltd.,

**Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center

DDR-type zeolite membranes show good performance for the separation of carbon dioxide from methane in a mixed gas. Two DDR membranes with a thickness of about 2.5 μm were synthesized on alumina supports under two synthesis conditions. These membranes showed different carbon dioxide/methane separation factors (α): one membrane showed $\alpha=76$ and the other showed $\alpha=1.2$. In a dyeing test to find defects in the DDR membranes, all surface of the DDR membrane with the low separation factor was found to be uniformly dyed and we surmised that it had many defects. However, the reason for the formation of defects was not clarified after the dyeing test and the defects could not be observed by SEM. Therefore, the DDR membranes were observed by TEM. In particular, DDR/DDR grain boundaries in the DDR membrane and composite layers of the DDR membrane and the alumina support were carefully observed. The results of TEM observation revealed that typical DDR grains were adhered closely to each other and composite layers did not have amorphous layers such as amorphous silica. However, some gaps with a width of about 10 ~ 20 nm were observed at DDR/DDR grain boundaries in the DDR membrane with the low separation factor. It was investigated whether the formation of the gaps was caused by the difference in thermal expansion between the DDR membrane and the alumina support during the heating treatment to remove the structure-directing agents. A DDR membrane with a thick composite layer was synthesized to check whether the composite layer is effective in decreasing the formation of cracks in DDR membranes. This DDR membrane showed a good separation factor ($\alpha=57$). It was concluded that the composite layer is effective in buffering the difference in thermal expansion between the DDR membrane and the alumina support.

Keywords: DDR-type zeolite membrane, gas separation, TEM observation, defect, thermal expansion, composite layer